

Е. Г. Хайкина<sup>1,2</sup>, С. Ф. Солодовников<sup>3,4</sup>,  
О. М. Басович<sup>1</sup>, З. А. Солодовникова<sup>3</sup>,  
Ю. М. Кадырова<sup>1</sup>, А. А. Савина<sup>1,2</sup>,  
Е. С. Золотова<sup>3</sup>, В. Н. Юдин<sup>3,4</sup>, Т. С. Спиридонова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Байкальский институт  
природопользования СО РАН,  
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Бурятский государственный  
университет»,  
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

<sup>3</sup> ФГБУН Институт неорганической химии им.  
А.В. Николаева СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3

<sup>4</sup> ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный  
исследовательский  
государственный университет»,  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2  
egkha@mail.ru, solod@niic.nsc.ru

## Тройные молибдаты одно-, одно- и трех(двух)валентных металлов

В обзоре обобщен экспериментальный материал по фазообразованию, структуре и свойствам новых групп сложнооксидных соединений – тройных молибдатов, содержащих тетраэдрический молибдат-ион, два различных однозарядных катиона наряду с трех- или двухзарядным катионом. Выделено несколько структурных семейств данных соединений и показано, что многие из них представляют интерес как люминесцентные, лазерные, ионопроводящие или нелинейно-оптические материалы.

**Ключевые слова:** тройные молибдаты; одно-, двух- и трехвалентные металлы; фазообразование; структура; функциональные свойства.

Авторы благодарят к.х.н. К. М. Хальбаеву, к.х.н. И. А. Гудкову и к.х.н. И. В. Королькова за участие в исследованиях.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00384, 13-03-01020 и 14-03-00298).

© Хайкина Е. Г., Солодовников С. Ф., Басович О. М., Солодовникова З. А., Кадырова Ю. М., Савина А. А., Золотова Е. С., Юдин В. Н., Спиридонова Т. С., 2015

Молибдаты и вольфраматы являются одними из наиболее востребованных объектов неорганической химии, кристаллохимии и химии твер-

дого тела, а также базой для разработки функциональных материалов различного назначения, что поддерживает постоянный интерес к данным соедине-

ниям и объясняет значительное число публикаций по этой тематике.

В 1960–1980 гг. в центре внимания ученых оказались двойные молибдаты и вольфраматы – фазы с общей формулой  $A_xB_y(ХО_4)_z$ , на основе которых были впоследствии разработаны лазерные, сегнетоэлектрические, сцинтилляционные, нелинейно-оптические и другие материалы [1–5]. Определяющий вклад в формирование этой группы соединений и их всестороннее изучение внесли отечественные научные школы: профессора Л. М. Ковбы, профессора В. К. Трунова (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова), профессора В. М. Жуковского, профессора Е. В. Ткаченко (Уральский государственный университет им. А. М. Горького, г. Свердловск), чл.-корр. АН СССР М. В. Мохосоева (Донецкий государственный университет; Бурятский институт естественных наук СО АН СССР, Улан-Удэ), профессора А. А. Майера (Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева), профессора А. М. Голуба (Киевский государственный университет), к. ф.-м. н. П. В. Клевцова, к. ф.-м. н. Р. Ф. Клевцовой (Ин-

ститут неорганической химии СО АН СССР, г. Новосибирск) и др.

В последние два десятилетия произошло перенесение центра тяжести исследований с двойных молибдатов и вольфраматов на тройные молибдаты. К настоящему времени эта группа соединений насчитывает более 550 представителей и является наиболее быстро растущей среди сложноокисных фаз, содержащих тетраэдрический анион и три различных катиона. Большая часть тройных молибдатов получена и охарактеризована сотрудниками Байкальского института природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ) и Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Краткий обзор различных типов тройных молибдатов, отличающихся комбинациями зарядов входящих в них катионов, был ранее представлен в [6]. Целью настоящей работы является более подробное рассмотрение фазообразования, строения и свойств тройных молибдатов, содержащих в своем составе два различных однозарядных катиона наряду с трехзарядным (тип 1-1-3) или двухзарядным (тип 1-1-2) катионом.

### Тройные молибдаты типа 1-1-3

Первые систематические поисковые исследования тройных молибдатов одно-, одно-, трехвалентных металлов были проведены для литийсодержащих систем  $Li_2MoO_4 - M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K - Cs, Tl, Ag, R = Bi, Ln, Y, In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al$ ). Их результатом стали выявление, синтез и характеристика около 40 соединений составов  $LiMR_2(MoO_4)_4$ ,  $LiM_2R(MoO_4)_3$ ,  $Li_2M_3R(MoO_4)_4$ ,  $LiM_4R(MoO_4)_4$ ,

$Li_2MR(MoO_4)_3$ , что положило начало формированию обширной группы тройных молибдатов типа 1-1-3. Типичные варианты триангуляции систем, в которых эти фазы образуются, представлены на рис. 1. Установлена принадлежность рассматриваемых соединений к восьми структурным типам, для представителей пяти из которых получены кристаллы и определены кристаллические структуры.

Тройные молибдаты самой многочисленной изоструктурной серии соединений состава  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  образуются с висмутом и некоторыми лантаноидами на квазибинарных разрезах  $\text{LiR}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{M}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ). Области существования этих фаз в ряду РЗЭ существенно различаются и с ростом размера однозарядного катиона сдвигаются в сторону легких лантаноидов (рис. 2).

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод об определяющем влиянии размерного фактора на возможность формирования моноклинных тройных молибдатов данного семейства:  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  образуются,

если разница в размерах ионов крупного однозарядного катиона и редкоземельного элемента заключена в интервале

$$0,48 \text{ \AA} \leq r(M^+) - r(\text{Ln}^{3+}) \leq 0,60 \text{ \AA}.$$

При более низких значениях  $\Delta r$  на разрезе  $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{MLn}(\text{MoO}_4)_2$  происходит формирование твердых растворов. При  $\Delta r > 0,60 \text{ \AA}$  рассматриваемая фаза либо не образуется, либо ее формирование настолько затруднено, что соединение не удается выделить в однофазном состоянии при использовании обычных методик твердофазного синтеза [11].

В установленный интервал укладываются и изоформульные и изоструктурные медьсодержащие соединения

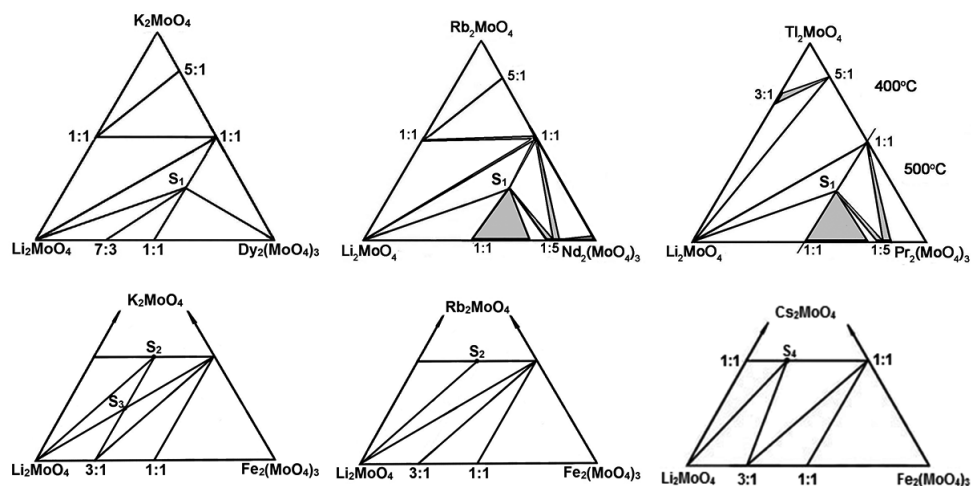


Рис. 1. Субсолидусное строение некоторых систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{M}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  [7–10]:  $S_1$  –  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ ;  $S_2$  –  $\text{LiM}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_3$ ;  $S_3$  –  $\text{Li}_2\text{MR}(\text{MoO}_4)_3$ ;  $S_4$  –  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ .

Область  $\text{LiMMoO}_4$ – $\text{M}_2\text{MoO}_4$ – $\text{MFe}(\text{MoO}_4)_2$  систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{M}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

$M \backslash \text{Ln}$					
	La	Ce, Pr	Nd	Sm, Eu	Gd–Lu, Y
K					
Tl					
Rb					

Рис. 2. Области существования тройных молибдатов  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  (заштрихованы)

$\text{CuKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  с Gd, Tb, Ho, полученные и охарактеризованные в [12, 13]. Близость  $r(\text{Cu}^+)$  и  $r(\text{Li}^+)$  позволяет с высокой степенью вероятности прогнозировать существенное расширение семейства тройных молибдатов  $M'M''R_2(\text{MoO}_4)_4$  за счет содержащих  $\text{Cu(I)}$  фаз подобного типа с K, Tl, Rb и теми трехвалентными элементами, разница в размерах с которыми будет удовлетворять предложенному критерию.

Строение тройных молибдатов  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  определено на примере  $\text{LiRbBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ , единственного соединения данного семейства, плавящегося конгруэнтно [14]. Остальные соединения  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  разлагаются в твердой фазе на соответствующие двойные молибдаты [7, 15]<sup>1</sup> и их структуры (на примере  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ ,  $M = \text{K, Tl, Rb}$  уточняли методом Ритвельда по порошковым данным [16]. Структуры  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  близки к строению тройных молибдатов  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$  [17] и производны от структурного типа  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  [18]. Характерной особенностью структур  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  являются ажурные слои из полиэдров  $\text{RO}_8$  и присоединенных к ним через общие вершины  $\text{MoO}_4$ -тетраэдров. Соседние слои связаны между собой посредством октаэдров  $\text{LiO}_6$  и полиэдров  $\text{MO}_{10}$  (рис. 3).

Наличие в соединениях  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ионов  $\text{Li}^+$ , заполняющих междоузельные пустоты структурного типа  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , позволяет предполагать у них литий-ионную

проводимость. Результаты указывают на возможность использования этих тройных молибдатов как чувствительных элементов датчиков сенсорных систем оперативного мониторинга окружающей среды [19, 20]. Спектрально-люминесцентные характеристики  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ :  $\text{Eu}^{3+}(\text{Nd}^{3+})$  дают основание говорить о возможности применения тройных молибдатов этого семейства для создания люминофоров, обладающих высокой контрастностью цветов, а также активных сред лазеров [8, 21]. О перспективности использования  $\text{LiKGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  в качестве красного люминофора для WLED-свидетельствуют данные, полученные в [22].

Как и в предыдущем случае, возможность образования другой структурной серии тройных молибдатов  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{MR} = \text{CsFe, CsGa, RbGa, CsAl, RbAl, TlAl}$ ) в значительной мере определяется размерным фактором: соединения образованы малыми катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  с тетраэдрической координацией и достаточно крупными ионами  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ . Отсутствие  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_4$  связано, видимо, с высокой предпочтительностью  $\text{Cr}^{3+}$  к октаэдрической координации.

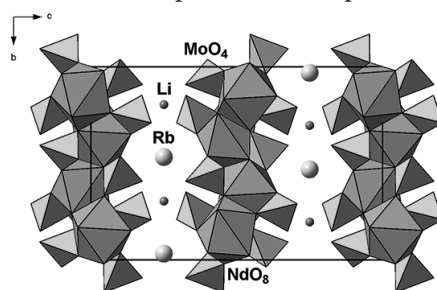


Рис. 3. Проекция структуры  $\text{LiRbNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  вдоль оси  $a$

<sup>1</sup> Распад  $\text{LiMSe}_2(\text{MoO}_4)_4$  при нагревании на воздухе сопровождается частичным окислением  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$ .

Эти тетрагональные соединения обладают каркасным строением и являются упорядоченными производными кубического  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  [23, 24]. С увеличением размера  $R^{3+}$  область существования подобных фаз смещается в сторону более крупных однозарядных катионов  $M^+$ , что можно объяснить соответствием размеров тетраэдрического каркаса размерам внекаркасного катиона. Очевидно, именно с размерным несоответствием связана кристаллизация  $\text{Li}_2\text{K}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  в другом структурном типе [10].

Показано, что  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  формируют новые структурные типы, не имеющие пока других представителей (табл. 1). Получить пригодные для рентгеноструктурных исследова-

ний монокристаллы  $\text{LiK}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{KFe}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{K}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ , либо найти структурные прототипы этих соединений пока не удалось.

Ни в одной из систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  тройные молибдаты не выявлены [28–30]. Разрезы  $\text{LiR}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$  в висмут- и лантаноидсодержащих системах характеризуются формированием про-

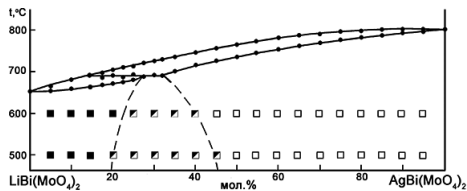


Рис. 4. Т-х-диаграмма разреза  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_2$  [29]

Таблица 1

Данные PCA монокристаллов  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  [25–27]

Соединение	Пр. гр.; Z	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\beta$ , °	<i>R</i> , %
$\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$	<i>P2</i> <sub>1</sub> ; 2	7.0087(2)	9.2269(3)	10.1289(3)	107.401(1)	22.80
$\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$	<i>Pnma</i> ; 4	24.3956(6)	5.8306(1)	8.4368(2)	–	2.11
$\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	<i>P2</i> ; 2	15.940(3)	8.266(2)	8.319(2)	105.13(3)	2.85

Таблица 2

Тройные молибдаты в системах  $M_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  (*M* = Na, *R* = Bi, *Ln*, In, Sc, Fe; *M* = Ag, *R* = Bi, *Ln*, In, Sc) [31, 32]

	<i>M</i> = Na							Phase	<i>M</i> = Ag				
	Bi	Tm	Yb	Lu	In	Sc	Fe		Bi	Yb	Lu	In	Sc
<i>S</i> <sub>1</sub>	*	*						$M_{13-3x}\text{Cs}_{11}\text{R}_{2+3x}(\text{MoO}_4)_{15}$					
<i>S</i> <sub>2</sub>			*					$M_5\text{Cs}_7\text{R}_7(\text{MoO}_4)_9$					
<i>S</i> <sub>3</sub>	*							$\text{MCs}_2\text{R}(\text{MoO}_4)_3$	♦				
<i>S</i> <sub>4</sub>					*В/Т			$M_3\text{Cs}_3\text{R}_2(\text{MoO}_4)_6$					
					н/Т								
<i>S</i> <sub>5</sub>					*	*	*	$M_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$					

поля соединений, построенных на единой структурной основе, заштрихованы одинаково;  
\* – получены кристаллы и по монокристалльным данным методом PCA определена структура;  
♦ – получены кристаллы и по монокристалльным данным определены параметры ячейки

тяженных граничных твердых растворов (рис. 4).

Выполненные в последние годы исследования систем  $M_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Na, Ag$ ) позволили значительно пополнить группу тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов за счет натрий- и серебросодержащих фаз. Составы и области существования полученных при этом соединений приведены в табл. 2, данные РСА полученных монокристаллов – в табл. 3.

Изученные натриевые соединения имеют, как правило, сложные составы и каркасные структуры (рис. 5, 6), отличные по своему строению от тройных молибдатов, образующихся в системах  $Li_2MoO_4 - M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$  ( $M = K - Cs, Tl$ ). В структурах натрийсодержащих тройных молибдатов присутствуют  $MoO_4$ -тетраэдры и  $RO_6$ -октаэдры, а натрий обладает октаэдрической или тригонально-призматической координацией, либо формирует полиэдры с более низким КЧ. В этих структурах  $Na^+$  и  $R^{3+}$  достаточно

часто совместно заселяют одни кристаллографические позиции; наряду с ними имеются позиции, частично заполненные катионами натрия, что приводит к отклонению составов от стехиометрических. Фазы переменного состава широко распространены среди сложных (двойных и тройных) натриевых молибдатов [33, 34], что обусловлено близостью размеров ионов  $Na^+$  и  $A^{2+}$  или  $R^{3+}$ .

Согласно данным РФА, все тройные молибдаты, обнаруженные в системах  $Ag_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$ , изоформульны натриевым аналогам и построены на единой с ними структурной основе [32].

В практическом плане наиболее интересны тройные молибдаты  $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$ , близко родственные структуры которых решены по монокристалльным данным в рамках пр. гр.  $P2_1/c$  (In),  $P2_12_1$  (Sc),  $P\bar{1}$  (Fe) [38, 39]. Атомы Мо во всех трех структурах координированы тетраэдрически, трехвалентного металла – октаэдрически, причем все или часть из

Таблица 3

Данные РСА монокристаллов тройных молибдатов натрия, цезия и трехвалентных металлов [31]

	Соединение	Пр. гр.; Z	Параметры решетки	R
$S_1$	$Na_{7,23}Cs_{11}Tm_{3,92}(MoO_4)_{15}$	$P6_3/mcm$ ; 2	$a = 10.5849(1), c = 37.4867(6) \text{ \AA}$	0,029
	$Na_{7,77}Cs_{11}Bi_{3,76}(MoO_4)_{15}$	$P6_3/mcm$ ; 2	$a = 10.5507(1), c = 37.6640(1) \text{ \AA}$	0,038
$S_2$	$Na_5Cs_7Yb_2(MoO_4)_9$	$R32$ ; 3	$a = 10.5107(2), c = 36.358(7) \text{ \AA}$	0,035
$S_3$	$NaCs_2Bi(MoO_4)_3$	$R3c$ ; 12	$a = 10.6435(2), c = 40.9524(7) \text{ \AA}$	0,020
$S_4$	$v/t-Na_3Cs_3In_2(MoO_4)_6$	$R\bar{3}$ ; 12	$a = 17.5753(2), c = 29.4333(3) \text{ \AA}$	0,032
$S_5$	$Na_{25}Cs_8In_5(MoO_4)_{24}$	$P2_1/c$ ; 4	$a = 12.6392(2), b = 21.4601(4), c = 14.0313(3) \text{ \AA}, \beta = 90.017(1)^\circ$	0,030
	$Na_{25}Cs_8Sc_5(MoO_4)_{24}$	$P2_12_1$ ; 2	$a = 28.6452(6), b = 14.0043(3), c = 12.6482(2) \text{ \AA}$	0,072
	$Na_{25}Cs_8Fe_5(MoO_4)_{24}$	$P\bar{1}$ ; 2	$a = 12.5814(5), b = 13.8989(5), c = 28.4386(9) \text{ \AA}, \alpha = 90.108(2), \beta = 90.064(2), \gamma = 90.020(2)^\circ$	0,044



них заселяют свои позиции совместно с атомами натрия. Оставшиеся атомы Na имеют довольно искаженную кислородную координацию (КЧ = 5 и 6); у атомов цезия КЧ = 9–10 (In),

11 (Sc), 10–12 (Fe); некоторые позиции катионов натрия могут быть заселены частично. Во всех структурах можно выделить полиэдрические слои, образованные парами сочле-

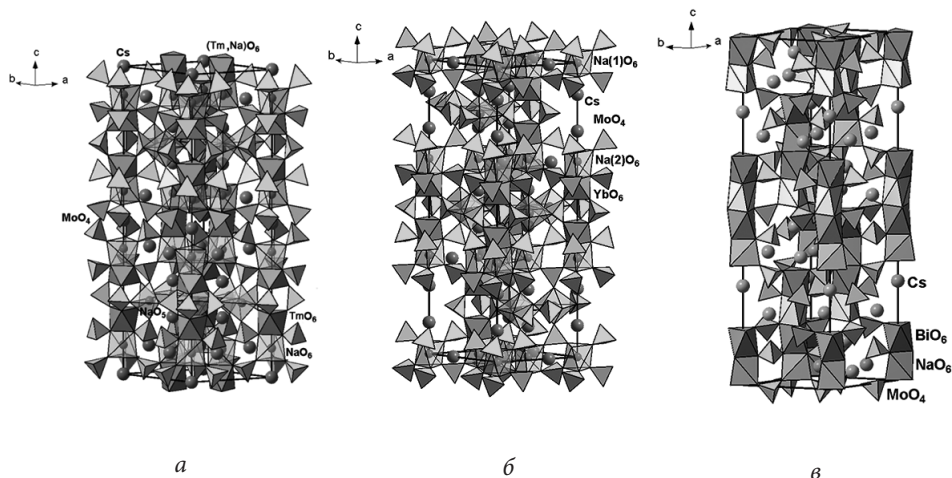


Рис. 5. Структуры  $\text{Na}_{7.23}\text{Cs}_{11}\text{Tm}_{3.92}(\text{MoO}_4)_{15}$  (а),  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$  (б),  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  (в) [35–37]

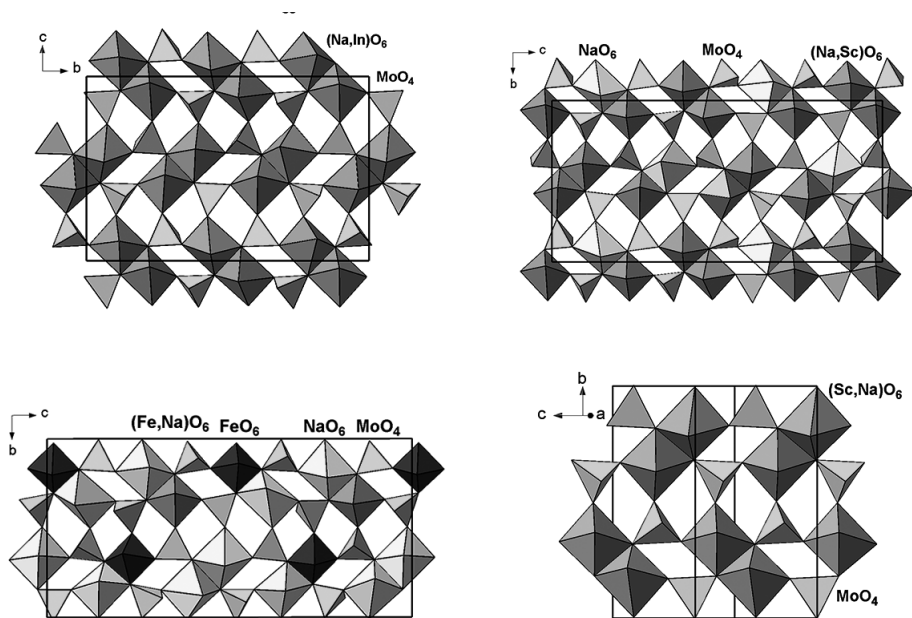


Рис. 6. Полиэдрические фрагменты (слои) в структурах  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{In}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  (а),  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  (б),  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  (в),  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  (г) [38]

ненных по ребрам октаэдров ( $R$ , Na)  $O_6$  и ( $R$ , Na) $O_6$  (или  $RO_6$ ), которые соединены вершинами с мостиковыми  $MoO_4$ -тетраэдрами (рис. 6, а-в). Слои связываются мостиковыми  $MoO_4$ -тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены катионы  $Cs^+$  и  $Na^+$ . Во всех случаях строение слоев восходит к полиэдрическому слою из структуры  $Na_5Sc(MoO_4)_4$  (рис. 6, з), относящейся к типу аллюодита ( $Na$ ,  $Ca$ )( $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mg$ ) $_3(PO_4)_3$  [40]. Ромбическая или псевдоромбическая метрика ячеек тройных молибдатов возникает из-за некоторого взаимного сдвига слоев по сравнению с моноклинными  $Na_5Sc(MoO_4)_4$  и аллюодитом (пр. гр.  $C2/c$ ), что может быть связано с наличием катионов цезия между слоями. Особенности строения данной группы тройных молибдатов позволяют считать ее не разновидностью структурного типа аллюодита, а отдельным, хотя и близко родственным, структурным семейством.

### Тройные молибдаты типа 1-1-2

Среди тройных солевых систем  $M_2MoO_4-M''_2MoO_4-AMoO_4$  к настоящему времени наиболее изучены системы, образованные молибдатами лития, тяжелых щелочных элементов ( $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ) и  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Pb$ . Большинство этих систем не являются фазообразующими, в некоторых формируются твердые растворы на основе двойных молибдатов. В шести системах найдено по одному тройному молибдату; их характеристики представлены в табл. 4.

В тройных системах  $Li_2MoO_4-K_2MoO_4-AMoO_4$  ( $A = Mg$ ,  $Mn$ ,

Исследование ионопроводящих свойств аллюодитоподобных тройных молибдатов показало, что данные соединения претерпевают обратимые фазовые переходы I рода, сопровождаемые скачкообразным увеличением проводимости. Выше температур фазовых переходов электропроводность достигает значений  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  См/см, что дает возможность рассматривать  $Na_{25}Cs_8R_5(MoO_4)_{24}$  ( $R = In$ ,  $Sc$ ,  $Fe$ ) как перспективные объекты для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью [38, 39].

Особенности строения ряда других описанных выше тройных молибдатов также позволяют ожидать проявления ими повышенной натрий(серебро)-ионной проводимости, причем улучшения их проводящих характеристик, по-видимому, можно добиться подходящими гетеровалентными замещениями с заменой части натрия (серебра) или другого катиона в структуре на более высокозарядный и образованием вакансий.

$Co$ ) на квазибинарных разрезах  $Li_2A_2(MoO_4)_3-K_2A_2(MoO_4)_3$  (рис. 7) выявлены ромбоэдрические тройные молибдаты  $K_{3+x}Li_{1-x}A_4(MoO_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) [42, 43]. Они кристаллизуются в структурном типе II- $Na_3Fe_2(AsO_4)_3$  [49], в котором катионы распределяются следующим образом:  $(Na_5\Box)^{IX}(M1)^{VI}(M2)^{VI}(M3)_3^{VI}(AsO_4)_6 = (Na_5\Box)(Na)(Fe^{3+})(Fe^{3+})_3(AsO_4)_6$  (здесь римские цифры обозначают КЧ катионов в позициях  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$ ). В структурах тройных молибдатов катионы  $Li$ ,  $A^{2+}$  и часть  $K^+$  размещены в позициях  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$  (рис. 8), а основная часть калия на-



ходится в позиции с КЧ = 9, занятой наполовину из-за коротких контактов К–К. Присутствие калия в одной позиции с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Li^+$  является редким для кристаллохимии случаев. Найденные по струк-

турным данным составы кристаллов подтверждены хорошей сходимостью локальных балансов валентных усилий. Основой всех структур являются трехмерные каркасы из октаэдров вокруг  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$  и тетраэдров

Таблица 4

Кристаллографические и термические характеристики  
тройных молибдатов типа 1-1-2 [41–48]

Соединение	Пр. гр.; Z	Параметры элементарной ячейки				$T_{пл}$ , °C
			$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	
$K_{3,11}Li_{0,89}Mg_4(MoO_4)_6$	$R\bar{3}c$ ; 6	14,3541(2)	–	19,7338(4)	–	730*
$K_{3,07}Li_{0,93}Mn_4(MoO_4)_6$	$R\bar{3}c$ ; 6	14,5896(3)	–	19,9773(8)	–	720
$K_{3,14}Li_{0,86}Mn_4(MoO_4)_6$	$R\bar{3}c$ ; 6	14,607(2)	–	19,992(4)	–	–
$K_{3,30}Li_{0,70}Co_4(MoO_4)_6$	$R\bar{3}c$ ; 6	14,4391(3)	–	19,891(1)	–	710*
$K_3NaNi_4(MoO_4)_6$	$R\bar{3}c$ ; 6	14,2790(2)	–	19,7589(4)	–	750
$K_3NaMg_4(MoO_4)_6$	$R\bar{3}c$ ; 6	14,4528(2)	–	19,8894(3)	–	720
$K_3NaCo_4(MoO_4)_6$	$R\bar{3}c$ ; 6	14,4638(1)	–	19,8369(3)	–	530*
$Rb_3LiZn_3(MoO_4)_4$	$I\bar{4}3d$ ; 4	11,902(1)	–	–	–	580
$Cs_3LiCo_3(MoO_4)_4$	$I\bar{4}3d$ ; 4	12,2239(2)	–	–	–	740**
$Cs_3LiZn_3(MoO_4)_4$	$I\bar{4}3d$ ; 4	12,2100(1)	–	–	–	690
$Cs_3NaZn_3(MoO_4)_4$	$I\bar{4}3d$ ; 4	12,3134(1)	–	–	–	510
$Cs_3AgZn_3(MoO_4)_4$	$I\bar{4}3d$ ; 4	12,3049(2)	–	–	–	530
$CsNa_5Mn_3(MoO_4)_6$	$C2/c$ ; 2	13,3659(3)	13,6897(3)	7,1692(2)	112,727(1)	701
$Cs_4Na_{10}Mn_5(MoO_4)_{12}$	$P2_1/c$ ; 4	13,8597(3)	12,5719(2)	28,4209(3)	90,097(1)	576
$CsNa_5Co_3(MoO_4)_6$	$C2/c$ ; 2	13,0917(8)	13,5443(8)	7,1217(4)	112,331(2)	615
$Cs_4Na_{10}Co_5(MoO_4)_{12}$	$Pbca$ ; 4	13,6572(3)	12,5063(3)	27,9898(5)	–	–
$CsNa_5Ni_3(MoO_4)_6$	$C2/c$ ; 2	13,212(3)	12,458(3)	7,120(1)	112,245(3)	636

\* Соединение разлагается в твердой фазе на двойные молибдаты.

\*\* Соединение разлагается в твердой фазе на  $Cs_2Co_2(MoO_4)_3$  и  $CsLiMoO_4$ .

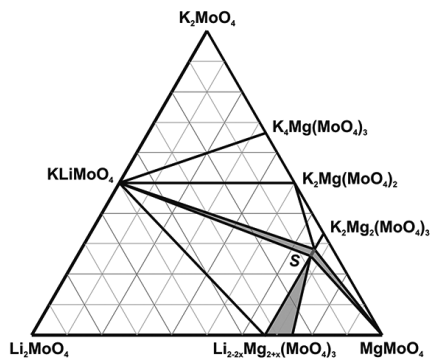


Рис. 7. Субсолидусная триангуляция системы  $Li_2MoO_4 - K_2MoO_4 - MgMoO_4$  при 550°C. S –  $K_{3+3x}Li_{1-x}Mg_4(MoO_4)_6$

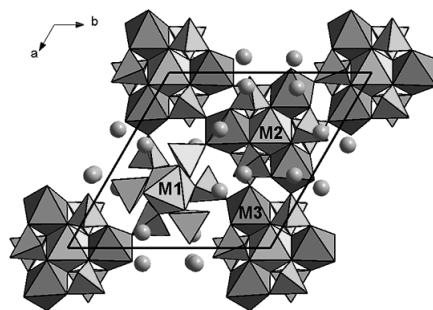


Рис. 8. Проекция фрагмента структуры тройных молибдатов  $K_{3+x}Li_{1-x}A_4(MoO_4)_6$  (A = Mg, Mn, Co) на плоскость (001)

$\text{MoO}_4$ , в больших внекаркасных пустотах размещаются ионы калия. В системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$  ( $A = \text{Ni, Mg, Co}$ ) образуются аналогичные по строению тройные молибдаты  $\text{K}_3\text{NaA}_4(\text{MoO}_4)_6$  [44], фигуративные точки которых расположены на квазибинарных разрезах  $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2\text{--AMoO}_4$ . В структурах этих соединений позиции M1, M2 и M3 заняты катионами  $\text{Na}^+$ ,  $A^{2+}$  и  $A^{2+}$ , соответственно, а позиции калия, как и в предыдущем случае, заняты только наполовину. Данные по этим тройным молибдатам приведены в табл. 4. Изоструктурность рассматриваемых тройных молибдатов натрий-ионному проводнику II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$  дает основание ожидать наличия повышенной ионной проводимости. Предполагается, что пути транспорта ионов в этих фазах аналогичны обнаруженным в структуре II- $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ , где катионы  $\text{Na}^+$  перемещаются через дефектные позиции натрия с КЧ = 9 и октаэдрическую позицию M1, которые находятся в соседних координационных полиэдрах и образуют трехмерную сеть.

В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$  ( $A = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$ ) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4$  ( $A = \text{Mg, Mn, Ni}$ ) тройные молибдаты не образуются. В системах с Rb и Zn (рис. 9, а) и цезийсодержащих системах с Co и Zn (рис. 9, б) найдены  $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Cs}_3\text{LiA}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $A = \text{Co, Zn}$ ) [41–43], изоструктурные кубическому  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  [23, 24]. Уникальность состава и строения  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  связана с некомплектностью тетраэдрических позиций цинка, где их шестая часть вакантна. Заполнение вакансий ионами  $\text{Li}^+$  и другими однозарядными

катионами  $M^+$  по схеме  $\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 2M^+$  создает условия для получения новых соединений. Введением в структуру кубического  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  однозарядных катионов  $M^+ = \text{Na, Ag}$  с близкими к  $\text{Zn}^{2+}$  ионными радиусами получены кубические фазы  $\text{Cs}_3\text{MZn}_2(\text{MoO}_4)_4$  с неупорядоченным распределением катионов  $M^+$  по позициям  $\text{Zn}^{2+}$ . Характеристики  $\text{Cs}_3\text{MZn}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Na, Ag}$ ) приведены в табл. 4. По нашим данным [43, 50], между  $\text{Cs}_3\text{MZn}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Li, Na}$ ) и  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  существуют непрерывные твердые растворы (рис. 9, б) с постепенным заполнением катионных вакансий в структуре  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ . Вполне вероятно, что аналогичное явление имеет место и в случае  $\text{Cs}_3\text{AgZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Образование таких твердых растворов дает возможность в определенных пределах управлять составом, стабильностью и свойствами фаз на основе  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ .

Нельзя не отметить, что замещение и одновременное внедрение в позиции цинка в структуре  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  разновалентных катионов с сильно различающимися ионными радиусами по схеме  $5\text{Zn}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{R}^{3+} + 4\text{Li}^+$  приводит к образованию группы тройных молибдатов  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{MR} = \text{CsFe, CsGa, RbGa, CsAl, RbAl, TlAl}$ ), описанных выше. В последнем случае катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{R}^{3+}$  упорядоченно распределены в структуре, что приводит к тетрагональному искажению структуры прототипа.

Основу структур тройных молибдатов обеих серий, как и структуры  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ , составляют ажурные трехмерные каркасы. В фазах с двухвалентными металлами они образованы тетраэдрами двух сортов – вокруг

молибдена и «смешанной» позиции лития (натрия, серебра) и двухзарядного катиона; в соединениях с трехвалентными металлами – тетраэдрами  $\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiO}_4$  и  $\text{RO}_4$ . В больших пустотах каркаса размещаются крупные однозарядные катионы с  $\text{KЧ} = 12$  (рис. 10).

Все фазы семейства  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  обладают ацентричным строением и перспективны для создания материалов нелинейной оптики. Кроме

того, открытая каркасная структура обуславливает проявление этими соединениями ионопроводящих свойств. Наиболее значимые результаты получены для  $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Tl}_3\text{Li}_2\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ , величины ионной проводимости которых (порядка  $2 \cdot 10^{-2}$  См/см при 520 и 350 °С, соответственно), приближают их к суперионным проводникам.

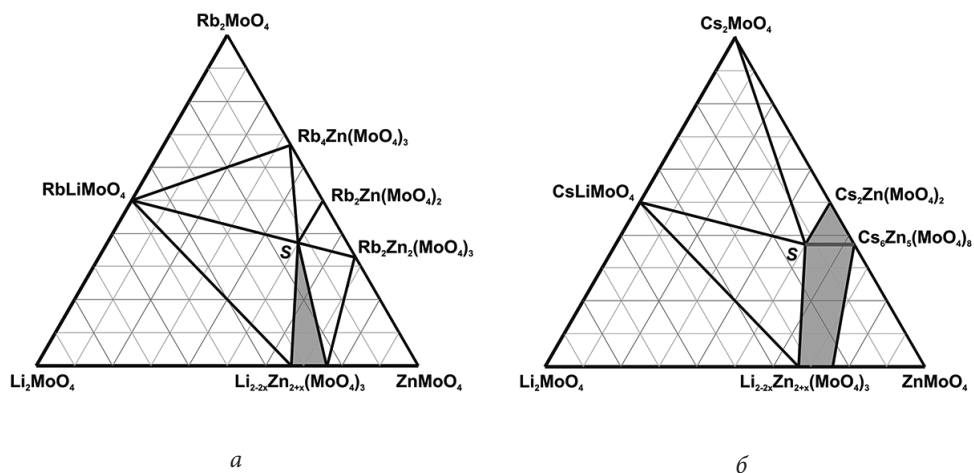


Рис. 9. Субсолидусная триангуляция тройных систем при 510 °С:  
а –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  –  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  –  $\text{ZnMoO}_4$ ; б –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  –  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  –  $\text{ZnMoO}_4$ .  
S –  $\text{M}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$  (M = Rb, Cs)

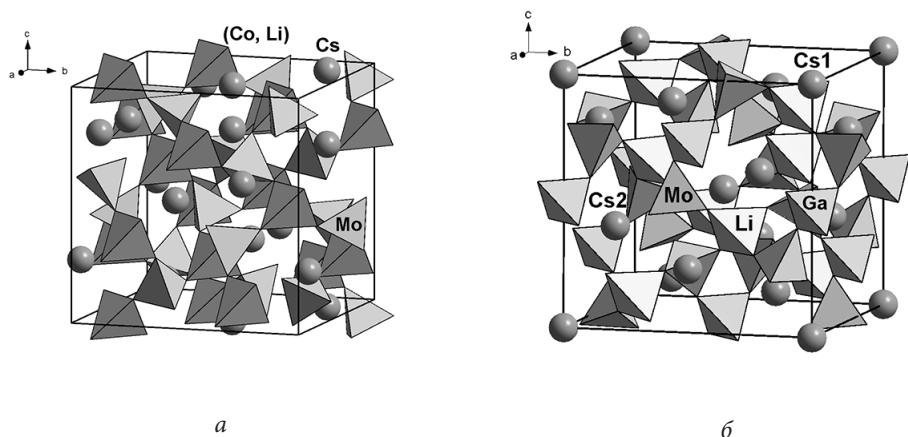


Рис. 10. Структуры тройных молибдатов, производных от структуры  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  [23, 24]: а – структура  $\text{LiCs}_3\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_4$  (пр. гр. I 43d) [41]; б – структура  $\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_4$  (пр. гр. I 42d) [42]

В системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}A\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Cd}$ ) тройные молибдаты не образуются, однако имеются области твердых растворов (до 15 мол. %) на основе двойных молибдатов из ограничивающих систем  $M_2\text{MoO}_4\text{--}A\text{MoO}_4$  [51].

При исследовании раствор-расплавной кристаллизации (растворитель –  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}A\text{MoO}_4$  ( $A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) выделены и структурно изучены кристаллы  $\text{CsNa}_5M_3(\text{MoO}_4)_6$  [47], относящиеся к типу аллюодита. Кислородные октаэдры вокруг катионов  $A^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  соединяются между собой общими ребрами и гранями, а далее по общим вершинам с тетраэдрами  $\text{MoO}_4$  в трехмерный каркас, который параллельно (100) разбивается на два вида слоев (рис. 11). В одном из таких слоев (рис. 11, в) параллельно оси  $c$  проходят широкие сквозные каналы, заполненные ионами цезия, которые занимают свои позиции наполовину и имеют КЧ = 8. Сравнение аллюодитоподобных структур  $\text{CsNa}_5A_3(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Na}_{4-2x}A_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) по-

казывает, что в тройных молибдатах часть катионов  $\text{Na}^+$  в каналах замещена  $\text{Cs}^+$ , существенно увеличены параметры ячеек вдоль оси  $a$  и, соответственно, ширина каналов. Так как вдоль этих каналов может осуществляться транспорт ионов натрия, это может способствовать увеличению ионной проводимости. Близкое родство фаз  $\text{CsNa}_5A_3(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{Na}_{4-2x}A_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) может означать образование между ними твердых растворов, что требует дополнительного исследования. Характеристики  $\text{CsNa}_5A_3(\text{MoO}_4)_6$  ( $A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) приведены в табл. 4.

В системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}A\text{MoO}_4$  ( $A = \text{Co}, \text{Mn}$ ) также выделены тройные молибдаты состава  $\text{Cs}_4\text{Na}_{10}A_5(\text{MoO}_4)_{12}$  [46, 48] (рис. 12, табл. 4), которые оказались очень близки по строению с вышеописанными соединениями  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8R_5(\text{MoO}_4)_{24}$  ( $R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$ ), образуя вместе с ними, очевидно, единое семейство фаз с близкими метриками ячеек и разной симметрией. Наиболее симметрична структура  $\text{Cs}_4\text{Na}_{10}\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  (пр. гр.

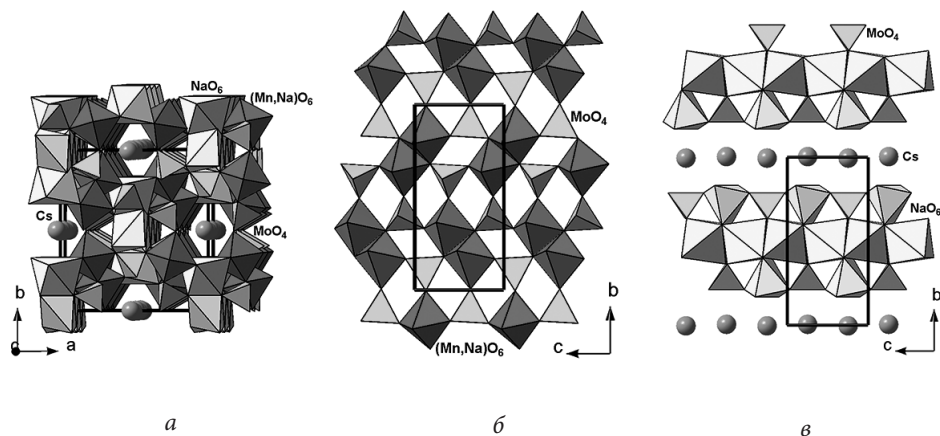


Рис. 11. Структура  $\text{CsNa}_5\text{Mn}_3(\text{MoO}_4)_6$ :  
 $a$  – общий вид;  $b, в$  – два вида слоев полиэдров в проекции на (100)

*Pbca*), которую можно считать родоначальником данного семейства. Симметрия остальных соединений может повышаться при фазовых переходах, что должно сопровождаться разупорядочением структуры и возможным ростом подвижности катионов натрия.

В связи с этим можно ожидать у тройных молибдатов  $\text{Cs}_4\text{Na}_{10}\text{A}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  ( $\text{A} = \text{Co}, \text{Mn}$ ) повышенной ионной проводимости, как это имеет место для  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  ( $\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$ ).

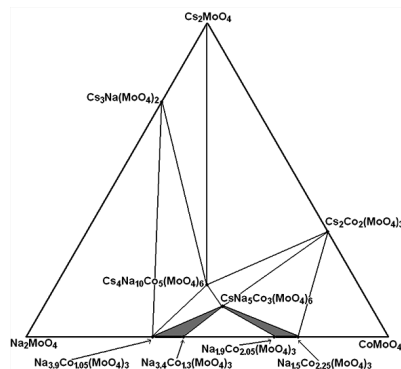


Рис. 12. Субсолидусная триангуляция системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{CoMoO}_4$  при 480 °C

### Заключительные замечания

Проведенные нами исследования тройных молибдатов типа 1-1-3 и 1-1-2 показывают, что среди них имеются несколько семейств изоструктурных или близко родственных по строению фаз. Более высокой фазообразующей способностью, большим стехиометрическим и структурным разнообразием обладают системы с трехвалентными металлами, в которых формируются тройные молибдаты, принадлежащие к 14 структурным типам (семействам), тогда как тройные молибдаты типа 1-1-2 относятся только к четырем изоструктурным рядам. Одним из объяснений этого может быть более широкий спектр катионов  $\text{R}^{3+}$  и их размеров по сравнению с ионами  $\text{A}^{2+}$  в фазообразующих системах  $\text{M}'_2\text{MoO}_4$ – $\text{M}''_2\text{MoO}_4$ – $\text{AMoO}_4$  ( $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}; \text{M}'' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ). Ряд выявленных семейств тройных молибдатов типов 1-1-3 и 1-1-2 могут быть перспективными в качестве функциональных материалов. Это прежде всего относится к се-

мейству соединений  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  с интересными спектрально-люминесцентными свойствами, а также литий- и натрий-содержащим тройным молибдатам различного строения, которые могут проявлять повышенную ионную проводимость. Среди последних можно выделить соединения семейств  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ ,  $\text{II-Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$  и аллюдитоподобные фазы  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  ( $\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$ ) и  $\text{Cs}_4\text{Na}_{10}\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ ), для которых уже проведены соответствующие исследования. С кристаллохимической точки зрения в этом плане также интересны соединения  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$ , где ионы  $\text{Li}^+$  заполняют междоузельные пустоты структурного типа  $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ , а также гексагональные или тригональные фазы  $\text{S}_1$ – $\text{S}_4$  (табл. 2, 3), в которых ионы натрия обладают нестандартной (тригонально-призматической или более низкой) координацией, что может способствовать ионной проводимости. Нелинейно-оптические свойст-

ва можно ожидать у ацентричных тройных молибдатов  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Cs}_7\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$ ,  $\text{NaCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  и их аналогов, а также фаз семейства  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ .

1. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодный Ю. А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986, 173 с.
2. Евдокимов А. А., Ефремов В. А., Трунов В. К., Клейман И. А., Тананаев И. В. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991, 267 с.
3. Каминский А. А., Аминов Л. К., Ермолаев В. Л., Корниенко А. А., Кравченко Е. Б., Малкин Б. З., Милль Б. В., Перлин Ю. Е., Петросян А. Г., Пехов К. К., Сакун В. П., Саркисов С. Э., Свешникова Е. Б., Скрипко Г. А., Старостин Н. В., Шкадаревич А. П. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986, 272 с.
4. Isupov V. A. Binary molybdates and tungstates of mono- and trivalent elements as possible ferroelastics and ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 2005;321:63–90. doi: 10.1080/00150190500259699.
5. Isupov V. A. Ferroelectric and ferroelastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements. *Ferroelectrics*. 2005;322:83–114. doi: 10.1080/00150190500315574
6. Хайкина Е. Г., Базарова Ж. Г., Солодовников С. Ф., Клевцова Р. Ф. Тройные молибдаты как основа новых перспективных сложнооксидных материалов. *Инженерная экология*. 2011;1:48–49.
7. Basovich O. M., Khaikina E. G., Solodovnikov S. F., Tsyrenova G. D. Phase formation in the systems  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) and properties of triple molybdates  $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *J. Solid State Chem.* 2005;178(5):1580–1588. doi: 10.1016/j.jssc.2004.12.016.
8. Басович О. М., Хайкина Е. Г., Васильев Е. В., Фролов А. М. Фазообразование в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  и свойства  $\text{LiRbLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *Журнал неорган. химии*. 1995;40(12):2047–2051.
9. Басович О. М., Хайкина Е. Г. Фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Tl}_2\text{--MoO}_4\text{--Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Журнал неорган. химии*. 2000;45(9):1542–1544.
10. Кадырова Ю. М. Фазообразование, синтез и строение новых соединений в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}$  – щелочной металл;  $\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$ ): дис. ... канд. хим. наук. Улан-Удэ, 2010. 148 с.
11. Басович О. М., Хайкина Е. Г. Закономерности образования шеелитоподобных тройных молибдатов  $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *Журнал неорган. химии*. 2006;51(7):1180–1184. doi: 10.1134/S0036023606070114.
12. Szilatt H., Müller-Buschbaum H. Synthese und Kristallstruktur von  $\text{KCuHoMo}_4\text{O}_{16}$ . *Z. Naturforsch.* 1994;49:350–354.
13. Müller-Buschbaum H., Gallinat St. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von  $\text{KCuGd}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  und  $\text{KCuTb}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ . *Z. Naturforsch.* 1995;50:1794–1798.
14. Клевцова Р. Ф., Глинская Л. А., Алексеев В. И., Хальбаева К. М., Хайкина Е. Г.



- Кристаллоструктурное исследование тройного молибдата  $\text{LiRbBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *Журнал структур. химии*. 1993;34(5):152–156.
15. Хальбаева К. М., Хайкина Е. Г. Субсолидусное строение системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Ti}_2$ – $\text{MoO}_4$ – $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Журнал неорган. химии*. 2000;45(2):314–319.
  16. Морозов В. А., Лазорьяк Б. И., Смирнов В. А., Михайлин В. В., Басович О. М., Хайкина Е. Г. Кристаллические структуры и люминесцентные свойства тройных молибдатов  $\text{LiMNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K, Rb, Tl}$ ). *Журнал неорган. химии*. 2001;46(6):977–982.
  17. Клевцова Р. Ф., Васильев А. Д., Глинская Л. А., Круглик А. И., Кожевникова Н. М., Корсун В. П. Кристаллоструктурное исследование тройных молибдатов состава  $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$ ,  $\text{Ln} = \text{Gd, Tm}$ . *Журнал структур. химии*. 1992;33(3):126–130.
  18. Киселева И. И., Сирота М. И., Озеров Р. И., Балакирева Т. П. Майер А. А. Двойные молибдаты барий-лантаноидов,  $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *Кристаллография*. 1979;24(6):1277–1279.
  19. Bravina S., Morozovsky N., Pasechnik L., Khaikina E., Budnyk O. Characteristic behaviour of electric parameters of mesoporous materials under humidity impact, 9<sup>th</sup> Eur. Conf. on Applications of Polar Dielectrics ECAPD-9. Abstract. Roma, Italy, 2008. P. 208.
  20. Bravina S. L., Morozovsky N. V., Khaikina E. G., Boukherroub R., Dogheche E., Remiens D., Basovich O. M., Kadyrova Yu. M. Electrophysical study of fast humidity sensing of nano- and mesoporous media / Материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Байкальский материаловедческий форум». 9–13 июля 2012 г., г. Улан-Удэ. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. Ч. 2. С. 23–25.
  21. Яковлев В. Г., Михайлин В. В., Романенко А. Ю., Заушицын А. В., Басович О. М., Хайкина Е. Г. Спектрально-люминесцентные свойства  $\text{LiRbLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ . *Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2010;(5):56–59.
  22. Xie A., Yuan X. M., Wang F. X. A potential red-emitting phosphors scheelite-like triple molybdates  $\text{LiKGd}_2(\text{MoO}_4)_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$  for white light emitting diode applications. *Sci. China. Tech. Sci.* 2011;54(1):70–75. doi: 10.1007/s11431-010-4222-y.
  23. Mueller M., Hildmann B. O., Hahn Th. Structure of  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ . *Acta crystallogr.* 1987;C43(2):184–186.
  24. Солодовников С. Ф., Клевцов П. В., Глинская Л. А., Клевцова Р. Ф. Синтез и кристаллическая структура цезий-цинкового молибдата  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8 = 2\text{Cs}_3(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})_3(\text{MoO}_4)_4$ . *Кристаллография*. 1987;32(3):618–622.
  25. Khal'baeva K. M., Solodovnikov S. F., Khaikina E. G., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Basovich O. M. Phase formation in the  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{K}_2\text{MoO}_4$ – $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  system and crystal structures of new compounds  $\text{K}_3\text{InMo}_4\text{O}_{15}$  and  $\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.* 2012;87:276–281. doi: 10.1016/j.jssc.2012.01.010.
  26. Khal'baeva K. M., Solodovnikov S. F., Khaikina E. G., Kadyrova Yu. M., Solodovnikova Z. A., Basovich O. M. Phase formation in the  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  system and crystal structure of a novel triple molybdate  $\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.* 2013;203:227–231. doi: 10.1016/j.jssc.2013.04.020.

27. Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Кадырова Ю. М., Хайкина Е. Г., Басович О. М. Фазообразование в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и кристаллическая структура  $\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$  // Матер. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Байкальский материаловедческий форум». 9–13 июля 2012 г., г. Улан-Удэ. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. Ч. 2. С. 141–142.
28. Хайкина Е. Г., Басович О. М., Хальбаева К. М. Фазообразование в серебро-содержащих молибдатных системах с участием трехвалентных металлов // III Всерос. науч. конф. по физико-химическому анализу. Махачкала, 12–14 апреля 2007 г. / Тезисы докл. Махачкала, 2007. С. 39–41.
29. Хальбаева К. М., Хайкина Е. Г., Басович О. М. Фазовые равновесия в молибдатных системах лития-серебра(натрия)-висмута. *Журн. неорган. химии*. 2005;50(8):1380–1382.
30. Хайкина Е. Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов : дис. ... д-ра хим. наук. Улан-Удэ, 2008. 446 с.
31. Савина А. А. Синтез, строение и свойства новых соединений в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R$  – трехвалентный металл) : дис. ... канд. хим. наук. Улан-Удэ, 2013. 169 с.
32. Басович О. М., Осокина А. Н., Хайкина Е. Г., Солодовников С. Ф., Спиридонова Т. С., Солодовникова З. А. Фазообразование в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{--MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Bi, Nd, Yb, Lu, In, Sc}$ ) / Тезисы докл. Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2015)». Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2015. С. 81.
33. Солодовников С. Ф. Особенности фазообразования и кристаллохимии двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и двухвалентных металлов и сопутствующих им фаз : дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: 2000. 424 с.
34. Кожевникова Н. М., Мохосоев М. В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2000. 297 с.
35. Ускова А. А., Басович О. М., Солодовников С. Ф., Подкорытова Ю. О., Солодовникова З. А., Хайкина Е. Г. Поиск и исследование тройных натрийсодержащих молибдатов с цезием и трехвалентными металлами : материалы Всерос. молодеж. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». 12–14 мая 2011 г., г. Улан-Удэ. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2011. С. 57–59.
36. Басович О. М., Ускова А. А., Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Хайкина Е. Г. Фазообразование в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  и кристаллическая структура нового тройного молибдата  $\text{Cs}_7\text{Na}_5\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_9$ . *Вестн. Бурят. гос. ун-та. Вып. 3. Химия, физика*. 2011;24–29.
37. Savina A. A., Atuchin V. V., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Krylov A. S., Maximovskiy E. A., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Khaykina E. G. Synthesis, structural and spectroscopic properties of acentric triple molybdate  $\text{Cs}_2\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.* 2015;225:53–58. doi: 10.1016/j.jssc.2014.11.023.

38. Савина А. А., Солодовников С. Ф., Белов Д. А., Басович О. М., Солодовникова З. А., Гудкова И. А., Стефанович С. Ю., Лазорьяк Б. И., Хайкина Е. Г. Новые ионопроводящие тройные молибдаты с аллюодитоподобной структурой, «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы»: материалы II Всерос. молод. науч. конф. с междунар. участием (Улан-Удэ, 15–16 мая 2014 г.). Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2014. С. 93–94.
39. Savina A. A., Solodovnikov S. F., Belov D. A., Basovich O. M., Solodovnikova Z. A., Pokholok K. V., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I., Khaikina E. G. Synthesis, crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ . *J. Solid State Chem.* 2014;220:217–220. doi: 10.1016/j.ssc.2014.09.004.
40. Moore P. B. Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals. *Amer. Miner.* 1971;56(11–12):1955.
41. Solodovnikova Z. A., Solodovnikov S. F., Zolotova E. S. New triple molybdates  $\text{Cs}_3\text{LiCo}_2(\text{MoO}_4)_4$  and  $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ , filled derivatives of the  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  type. *Acta crystallogr.* 2006;C62(1):i6–i8. doi: 10.1107/S0108270105037121.
42. Солодовников С. Ф., Хайкина Е. Г., Солодовникова З. А., Кадырова Ю. М., Хальбаева К. М., Золотова Е. С. Новые семейства литийсодержащих тройных молибдатов и стабилизирующая роль лития в их структурообразовании. *Доклады РАН.* 2007;416(1):60–65.
43. Солодовникова З. А. Фазообразование и строение тройных молибдатов и сопутствующих соединений в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--A}^+\text{MoO}_4\text{--M}^{2+}\text{MoO}_4$  ( $\text{A}^+ = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ): дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2008. 219 с.
44. Солодовникова З. А., Солодовников С. Ф., Гудкова И. А., Золотова Е. С. Синтез и строение новых тройных молибдатов  $\text{K}_3\text{NaM}_4(\text{MoO}_4)_6$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}$ ): материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Байкальский материаловедческий форум». 9–13 июля 2012 г., г. Улан-Удэ. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. Ч. 2. С. 143–144.
45. Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Золотова Е. С., Юдин В. Н., Гудкова И. А., Кадырова Ю. М., Хайкина Е. Г. Тройные молибдаты (вольфраматы) семейства  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  // Тез. докл. 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвящ. памяти акад. Ф. А. Кузнецова. 30 июня – 4 июля 2014 г., г. Новосибирск. Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2014. С. 108.
46. Юдин В. Н., Золотова Е. С., Солодовникова З. А., Солодовников С. Ф., Гудкова И. А. Фазообразование и строение тройных молибдатов в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4$  // Тез. докл. 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвящ. памяти акад. Ф. А. Кузнецова. 30 июня – 4 июля 2014 г., г. Новосибирск. Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2014. С. 151.
47. Юдин В. Н., Золотова Е. С., Шкерин С. Н., Толкачева А. С., Упоров С. А., Солодовникова З. А., Солодовников С. Ф. Строение и свойства тройных молибда-

- тов  $\text{CsNa}_5\text{M}_3(\text{MoO}_4)_6$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) // Материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием «II Байкальский материаловедческий форум». 29 июня – 5 июля 2015 г., г. Улан-Удэ. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. Ч. 1. С. 146–148.
48. Юдин В. Н., Золотова Е. С., Солодовникова З. А., Солодовников С. Ф., Толкачева А. С. Фазообразование, строение и свойства тройных молибдатов в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--CoMoO}_4$  // Тез. докл. Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2015)». Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2015. С. 139.
49. D'Yvoire F., Bretey E., Collin G. Crystal structure, non-stoichiometry and conductivity of  $\text{II--Na}_3\text{M}_2(\text{AsO}_4)_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ). *Solid State Ionics*. 1988;28–30:1259–1264. doi: 10.1016/0167-2738(88)90367-0.
50. Zolotova E. S., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Solodovnikov S. F., Khaikina E. G., Basovich O. M., Korolkov I. V., Filatova I. Yu. Phase relations in the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$  systems, crystal structures of  $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *J. Solid State Chem.* 2015 (принята в печать).
51. Гудкова И. А. Фазовые равновесия, синтез, строение и свойства соединений, образующихся в тройных системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--A}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Cd}$ ) : дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2014. 192 с.